

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА В ТОНКОПЛЕНОЧНУЮ СИСТЕМУ
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ ИЗ СРЕД РАЗНОГО АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯК.Т. Каражанов, В.С. Сыпченко

Научный руководитель: профессор, доктор физико-математических наук Н.Н. Никитенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: karazhanov.kuat@mail.ruSTUDY OF THE HYDROGEN PERMEATION INTO $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ THIN-FILM SYSTEM FROM
DIFFERENT ENVIRONMENTS AGGREGATE STATEK.T. Karazhanov, V.S. Sypchenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr N.N. Nikitenkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: karazhanov.kuat@mail.ru

Annotation. One of the ways to protect titanium and its alloys from embrittlement is the application of thin films on the surface of our samples. Such films were obtained by magnetron sputtering of samples of nanocrystalline titanium, samples saturated with hydrogen. Also, the article presents an experimental study on the saturation of the samples with hydrogen by electrolytic, plasma and Siverts's methods. A Al_2O_3 film is a good barrier to the penetration of hydrogen into the metals, especially in conditions of its operation under reduced pressure (for example, during plasma saturation).

Введение. Новые технологии в области металлургии не могут обеспечить полную защиту от водородного проникновения, но могут «смягчить», в то время как технология тонкопленочных покрытий являются многообещающей, по мнению авторов [1,2]. Известно, что окисные слои используют как эффективные барьер для проникновения водорода, в частности пленки оксида алюминия (Al_2O_3) показали чрезвычайно высокую стойкость к водородному проникновению. В работе [1] измерили проходимость водорода через пленку Al_2O_3 нанесённые вакуумно-дуговым метода, толщины пленок от 50–500 нм на вольфрамовой окиси (WO_3), используя уникальные свойства окрашивания WO_3 при реагировании с водородом. В работе Forcey и др. [2] наносили многослойное покрытие Al_2O_3 на аустенитный сплав нержавеющей стали (AISI 316L) и мартенситную сталь (DIN 1.4914) и измеряли динамику проникновения водорода через покрытие при давлении 100 кПа и температуре в пределах от 250–600°C, с эффективными толщинами пленки в пределах от 18–44 мкм. В обоих случаях было установлено, что проницаемость водорода через пленку оказалась в 10^2 – 10^3 раз меньше, чем у непокрытых образцов. Кроме того толщина покрытий не влияет на проницаемость водорода и защитные свойства пленки Al_2O_3 . Большинство исследований было выполнено в водородной атмосфере при низких давлениях (100 кПа), влияние же высоких давлений (выше 10 МПа) и агрегатного состояния окружающей среды на защитные свойства пленок оксида алюминия не проводились. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния пленки Al_2O_3 на проникновение водорода из

сред разного агрегатного состояния. Ранее было получено [3], что влияние метода насыщения (электролитический, из высокочастотной водородной плазмы и газовой среды) очень сильно влияет на количество адсорбированного водорода.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являются тонкопленочные покрытия оксида алюминия нанесенные на нано-кристаллический титан (Ti_{HK}) марки BT1-0 методом магнетронного распыления. Титан в нанокристаллическом состоянии был получен методом равноканального углового прессованием (восемь проходов при 673–573K) и процессом холодной деформации (до 75%). Деформацию титана после равноканального углового прессования на 75 % осуществляли многоходовой прокаткой при комнатной температуре с шагом 5–12 %, размер зерна составлял $d \leq 100$ нм. Выбор титана в НК состоянии обусловлен хорошей сорбцией по водороду [3]. Образцы Ti_{HK} изготавливались электроискровой резкой размерами 10×7×1 мм, с последующие механической и ионной полировкой поверхности.

На образцы-подложки Ti_{HK} на установке «Яшма-2» [4] методом магнетронного распыления наносилось тонкопленочное покрытие Al_2O_3 . Конструктивно установка выполнена из двух камер: шлюзовой и рабочей; шлюзовая камера предназначена для загрузки подложек без развакуумирования рабочей камеры, а в рабочей камере происходит ионная очистка и напыление покрытий. Образцы Ti_{HK} помещались в рабочую камеру и при достижении $5 \cdot 10^{-3}$ Па с помощью ионного источника холловского дрейфа электронов производилась ионная очистка поверхности образца-подложки при режимах: энергия ионов $E=2500$ эВ, ток в пучке $I=0,25$. После очистки поверхности от окисной пленки в камеру пускали рабочий газ (кислород) и производилось нанесение пленки Al_2O_3 , при режиме: $P = 0,14$ Па, $U = 800$ В, $I = 10$ А. Общее количество проходов рабочего стола составило 200, время напыления 1400 с. Таким образом, за один проход на подложку осаждалось пленка толщиной 2 нм, а общая толщина покрытия составила 400 нм.

Влияние проникновения водорода через пленку Al_2O_3 в зависимости от окружающей среды проводились с использованием 3-х методов насыщения, режимы наводороживания для образцов без пленки и с пленкой были одинаковые и представлены в таб.1.

Таблица 1

Режимы наводороживания

Электролитическое H_2SO_4 (1M)	Из газовой атмосферы под давлением (по методу Сивертса)	Насыщение в плазме высокочастотного разряда
$j = 0,56$ А/см ² , $t = 120$ мин	$T = 450^\circ C$, $p = 2$ атм, $t = 120$ мин	$\Phi \sim 1014$ ион/см ² , $T = 400^\circ C$, $P \sim 25$ Па, $t = 120$ мин

Исследования выхода водорода, после насыщения проводились методом термостимулированного газовыделения (ТСГВ) [3], со скоростью нагрева образцов $1^\circ C/c$.

Результаты и обсуждение. На рис.1 представлены зависимости выхода водорода от температуры (температурные спектры ТСГВ) из образцов Ti_{HK} без пленки и с плёнкой Al_2O_3 в зависимости от метода насыщения. Видно, что во всех 3-х случаях интенсивность выходов водорода и их интегральное значение (величины интегрального выхода водорода (S) в зависимости от образца и метода насыщения приведены в таб. 2) значительно выше в случае образцов без плёнок. Это указывает на то, что данная плёнка препятствует проникновению водорода в образец, что согласуется с работами [1, 2]. Также в зависимости от метода насыщения можно видеть, что после насыщения в водородной плазме и по методу Сивертса

наблюдаются узкие пики, в отличие от электролитического насыщения, это различие объясняется наличием на поверхности дополнительной оксидной пленки образовавшейся в процессе электролитического насыщения. Также стоит обратить внимание на температурные максимумы, а точнее на разные энергии активации десорбции (E_d), так после электролитического и плазменного метода $E_d = 2,8$ эВ, а по методу Сивертса $E_d = 3$ эВ, такое различие очевидно связано с разными водородными ловушками.

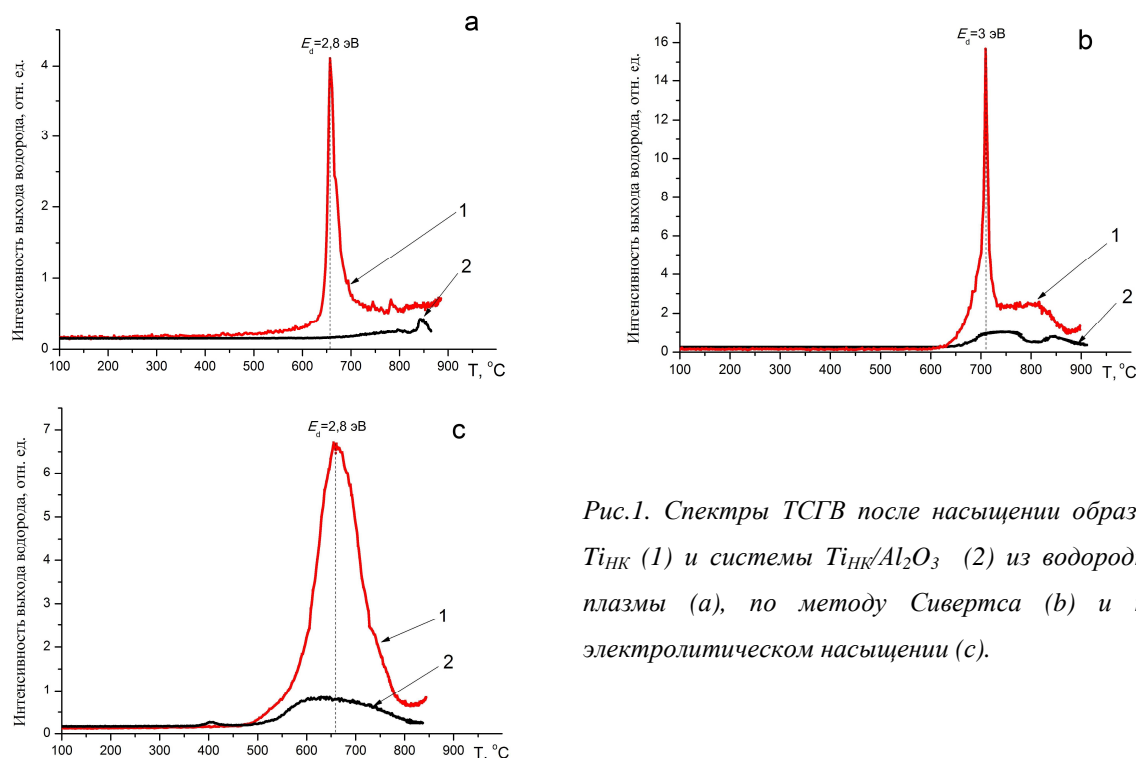


Рис.1. Спектры ТСГВ после насыщении образцов Ti_{HK} (1) и системы Ti_{HK}/Al_2O_3 (2) из водородной плазмы (а), по методу Сивертса (б) и при электролитическом насыщении (с).

Таблица 2.

Сравнение степени проникновения водорода через пленку Al_2O_3 при насыщении системы Ti_{HK}/Al_2O_3

	Электролитическое	Из газовой атмосферы под давлением (по методу Сивертса)	Насыщение в плазме высокочастотного разряда
S (Ti_{HK})	926	751	342
S (Ti_{HK}/Al_2O_3)	163	122	22
S (Ti_{HK})/ S(Ti_{HK}/Al_2O_3)	5,7	6,2	15,5

Выводы. Пленка Al_2O_3 является хорошим барьером на пути проникновения водорода в металл, особенно в условиях её эксплуатации в условиях пониженного давления (при плазменном насыщении).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, Bolt H. Hydrogen permeation barrier performance characterization of vapor deposited amorphous aluminum oxide films using coloration of tungsten oxide // Surf Coat Technol. – 2002. – p. 153.
2. Forcey K.S., Ross D.K., Wu C.H.. The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminising. // J Nucl Mater. – 1991. – p. 182.

3. Сыпченко В. С., Никитенков Н. Н., Сигфуссон Т. И., Тюрин Ю. И., Кудрявцева Е. Н., Хашхаш А. М., Чернов И. П., Хоружий В. Д. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением // Известия ран. Серия физическая, – 2012. – Т. 76. – № 6. – С. 811–814
4. Ананьин П.С., Баинов Д.Д., Косцын Л.Г., Кривобоков В.П. Установка для нанесения покрытий на поверхность твердых тел «Яшма-2». // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – №4. – С. 1–4.